

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
20 September 2001 (20.09.2001)

PCT

(10) International Publication Number
WO 01/68623 A1

(51) International Patent Classification⁷: C07D 301/12

(21) International Application Number: PCT/EP01/02139

(22) International Filing Date: 23 February 2001 (23.02.2001)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
00/03207 10 March 2000 (10.03.2000) FR

(71) Applicant (for all designated States except US): SOLVAY
(SOCIÉTÉ ANONYME) [BE/BE]; Rue du Prince Albert,
33, B-1050 Bruxelles (BE).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): SCHOEBCRECHTS,
Jean-Paul [BE/BE]; Allée des Vignes, 7, B-1390 Grez-
Doiceau (BE). STREBELLE, Michel [BE/BE]; Rue Som-
bre, 84, B-1150 Bruxelles (BE). CATINAT, Jean-Pierre
[BE/BE]; Rue de la Résistance, 93, B-7131 Waudrez (BE).

(74) Agents: VANDE GUCHT, Anne et al.; SOLVAY (Société
Anonyme), Département de la Propriété Intellectuelle, Rue
de Ransbeck, 310, B-1120 BRUXELLES (BE).

(81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU,
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,
HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ,
NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM,
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian
patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European
patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE,
IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

- with international search report
- before the expiration of the time limit for amending the
claims and to be republished in the event of receipt of
amendments

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guid-
ance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the begin-
ning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 01/68623 A1

(54) Title: METHOD FOR MAKING AN OXIRANE

(57) Abstract: . The invention concerns a method for making an oxirane which consists in reacting in a diluent selected among water, alcohols and ketones, an olefin with a peroxidized compound in the presence of a TS-1 titanium silicalite catalyst and in the presence of a nitrile.

Procédé de fabrication d'un oxiranne

L'invention concerne un procédé de fabrication d'un oxiranne par réaction entre une oléfine et un composé peroxydé en présence d'un catalyseur et d'un diluant. Elle concerne plus particulièrement un procédé de fabrication de
5 1,2-époxypropane (oxyde de propylène) ou de 1,2-époxy-3-chloropropane (épichlorhydrine) par réaction entre le propylène ou le chlorure d'allyle et le peroxyde d'hydrogène.

Il est connu de fabriquer de l'oxyde de propylène par époxydation de propylène au moyen de peroxyde d'hydrogène dans un solvant et en présence
10 d'un catalyseur de type TS-1, comme décrit par exemple dans la demande de brevet EP 0 568 336. Le méthanol est utilisé comme solvant dans les exemples.

Ce procédé connu présente l'inconvénient de conduire à la formation de sous-produits. En effet, lorsque l'oxyde de propylène est fabriqué, des sous-produits sont formés par réaction entre l'oxyde de propylène et l'eau ou le
15 méthanol, et notamment le propylène glycol et des méthoxypropanols de formules $\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_2\text{-OCH}_3$ et $\text{CH}_3\text{-CH(OCH}_3\text{)-CH}_2\text{OH}$. Lorsque l'épichlorhydrine est fabriquée, des sous-produits sont formés par réaction entre l'épichlorhydrine et l'eau ou le méthanol, et notamment le 1-chloropropanediol et des chlorométhoxypropanols de formule $\text{ClCH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{-OCH}_3$ et
20 $\text{Cl-CH}_2\text{-CH(OCH}_3\text{)-CH}_2\text{OH}$. La formation de sous-produits réduit la sélectivité du procédé et dès lors son rendement.

L'invention vise à éviter la formation de sous-produits et donc à fournir un procédé de sélectivité élevée, tout en gardant une activité (ou vitesse de réaction) élevée.

25 L'invention concerne dès lors un procédé de fabrication d'un oxiranne selon lequel on fait réagir, dans un diluant choisi parmi l'eau, les alcools et les cétones, une oléfine avec un composé peroxydé en présence d'un catalyseur à base de silicalite de titane de type TS-1 et en présence d'un nitrile.

Une des caractéristiques essentielles de l'invention réside dans la présence
30 de nitrile dans le milieu d'époxydation. Il a en effet été constaté que la présence d'un nitrile, même en une faible teneur, permet de réduire fortement la formation de sous-produits tels que les méthoxypropanols. Par exemple, en ajoutant un nitrile dans le milieu d'époxydation, on peut réduire la quantité de sous-produits

- 2 -

formés, par rapport à un procédé réalisé dans des conditions identiques mais en l'absence de nitrile, d'au moins 20 %, en particulier d'au moins 30 %, de préférence d'au moins 50 %. Dans certains cas, on peut réduire la quantité de sous-produits d'au moins 75 %. On peut ainsi atteindre une sélectivité en

5 époxyde, exprimée par le rapport molaire entre l'époxyde formé sur la somme des sous-produits (exprimés en C3) plus l'époxyde, d'au moins 75 %, en particulier d'au moins 80 %, de préférence d'au moins 85 %, une sélectivité d'au moins 90 % étant particulièrement préférée.

La quantité de nitrile mise en œuvre dans le procédé selon l'invention peut

10 varier dans une large mesure. Des doses très faibles donnent déjà un effet significatif sur la formation de sous-produits. Des quantités trop élevées peuvent dans certains cas ne pas être souhaitées car elles résultent en une réduction de la vitesse de réaction. En général un bon compromis entre la vitesse et la sélectivité est obtenu avec un rapport molaire des quantités de nitrile et de diluant mises en

15 œuvre d'au moins 0,001 %. Ce rapport est en particulier d'au moins 0,005 %, de préférence d'au moins 0,01 %. Un rapport d'au moins 0,1 % donne les meilleurs résultats. Le rapport est habituellement d'au plus 50 %, en particulier d'au plus 45 %, plus particulièrement d'au plus 40 %. Ce rapport peut par exemple être inférieur à 34 %, en particulier d'au plus 30 %. Un rapport d'au plus 10 % est

20 préféré. Un rapport d'au plus 5 % donne de bons résultats.

La quantité de nitrile mise en œuvre dans le procédé selon l'invention est couramment telle que le rapport molaire nitrile/oléfine est d'au moins 0,00003, en particulier d'au moins 0,0003 et de préférence d'au moins 0,003. Ce rapport est habituellement d'au plus 1,35, en particulier d'au plus 0,9 et de préférence

25 d'au plus 0,15.

Le nitrile mis en œuvre dans le procédé selon l'invention peut être choisi parmi les nitriles aliphatiques saturés, linéaires ou branchés et parmi les nitriles aromatiques. On préfère les nitriles aliphatiques saturés. Généralement, le nitrile contient jusqu'à 10 atomes de carbone, de préférence de 2 à 7 atomes de carbone.

30 On peut citer à titre d'exemples, l'acétonitrile et le pivalonitrile. L'acétonitrile est préféré. Les nitriles qui forment un azéotrope avec le diluant, tel que l'acétonitrile avec le méthanol, présentent l'avantage d'être faciles à recycler avec le diluant.

Le diluant mis en œuvre dans le procédé selon l'invention est le plus

35 souvent organique. Il peut être choisi parmi les alcools aliphatiques saturés, linéaires ou branchés. Le diluant alcoolique contient généralement jusqu'à 10

- 3 -

atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone. On peut citer à titre d'exemples le méthanol et l'éthanol. Le méthanol est préféré.

Le milieu d'époxydation dans lequel l'oléfine réagit avec le composé peroxydé en présence du catalyseur, du diluant alcoolique et du nitrile, contient
5 le plus souvent également de l'eau. Le milieu d'époxydation comprend généralement une phase liquide, une phase gazeuse et le catalyseur à l'état solide. La phase liquide contient le diluant, le nitrile, l'oléfine dissoute, le composé peroxydé, une fraction de l'époxyde formé et de l'eau.

La quantité totale de diluant et de nitrile mise en œuvre dans le procédé
10 selon l'invention est généralement d'au moins 35 % en poids de la phase liquide définie ci-dessus, en particulier d'au moins 60 % en poids, par exemple d'au moins 75 % en poids. Cette quantité ne dépasse habituellement pas 99 % en poids, en particulier pas 95 % en poids.

Le rapport molaire entre les quantités d'oléfine et de composé peroxydé
15 engagées dans le procédé selon l'invention est généralement d'au moins 0,1, en particulier d'au moins 1, et de préférence d'au moins 5. Ce rapport molaire est le plus souvent d'au plus 100, en particulier d'au plus 50 et de préférence d'au plus 25.

Le procédé selon l'invention peut être continu ou discontinu.

20 Dans le procédé selon l'invention, lorsqu'il est réalisé en continu, le composé peroxydé est généralement mis en œuvre en une quantité d'au moins 0,005 mole par heure et par gramme de silicalite de titane, en particulier, d'au moins 0,01 mole par heure et par gramme de silicalite de titane. La quantité de composé peroxydé est habituellement inférieure ou égale à 2,5 moles par heure
25 et par gramme de silicalite de titane et, en particulier, inférieure ou égale à 1 mole par heure et par gramme de silicalite de titane. Une préférence est montrée pour une quantité de composé peroxydé supérieure ou égale à 0,03 mole par heure et par gramme de silicalite de titane et inférieure ou égale à 0,25 mole par heure et par gramme de silicalite de titane.

30 Dans le procédé selon l'invention le composé peroxydé est avantageusement mis en œuvre sous forme d'une solution aqueuse. En général, la solution aqueuse contient au moins 10 % en poids de composé peroxydé, en particulier au moins 20 % en poids. Elle contient le plus souvent au maximum 70 % en poids de composé peroxydé, en particulier 50 % en poids.

35 La température de la réaction entre l'oléfine et le composé peroxydé peut varier de 10 à 100 °C. Dans une variante avantageuse, elle est supérieure à 35 °C

- 4 -

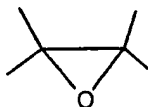
pour remédier à la désactivation progressive du catalyseur. La température peut être supérieure ou égale à 40 °C et de préférence supérieure ou égale à 45 °C. Une température supérieure ou égale à 50 °C est tout particulièrement préférée. La température de réaction est de préférence inférieure à 80 °C.

- 5 Dans le procédé selon l'invention, la réaction entre l'oléfine et le composé peroxydé peut avoir lieu à pression atmosphérique. Elle peut également se dérouler sous pression. Généralement, cette pression n'excède pas 40 bar. Une pression de 20 bar convient bien en pratique.

- 10 Les composés peroxydés qui peuvent être utilisés dans le procédé selon l'invention sont les composés peroxydés contenant une ou plusieurs fonctions peroxyde (-OOH) qui peuvent libérer de l'oxygène actif et capables d'effectuer une époxydation. Le peroxyde d'hydrogène et les composés peroxydés qui peuvent produire du peroxyde d'hydrogène dans les conditions de la réaction d'époxydation conviennent bien. Le peroxyde d'hydrogène est préféré.

- 15 Lorsqu'on utilise du peroxyde d'hydrogène, il peut être intéressant de mettre en œuvre dans le procédé selon l'invention une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène à l'état brut, c'est-à-dire non épurée. Par exemple, on peut mettre en œuvre une solution obtenue par simple extraction avec de l'eau substantiellement pure du mélange issu de l'oxydation d'au moins une
- 20 alkylanthrahydroquinone (procédé appelé "procédé AO auto-oxydation") sans traitement ultérieur de lavage et/ou de purification. Ces solutions brutes de peroxyde d'hydrogène contiennent généralement de 0,001 à 10 g/l d'impuretés organiques exprimées en COT (Carbone Organique Total). Elles contiennent habituellement des cations métalliques (tels que des métaux alcalins ou alcalino-
- 25 terreux, comme le sodium) et des anions (tels que les phosphates, nitrates) en des teneurs de 0,01 à 10 g/l.

L'oxiranne qui peut être préparé par le procédé selon l'invention est un composé organique comprenant un groupement répondant à la formule générale :



- 30 L'oxiranne contient généralement de 3 à 10 atomes de carbone, de préférence de 3 à 6 atomes de carbone. Les oxirannes qui peuvent être préparés de manière avantageuse par le procédé selon l'invention sont le 1,2-époxypropane et le 1,2-époxy-3-chloropropane.

- 5 -

Les oléfines qui conviennent bien dans le procédé selon l'invention contiennent généralement de 3 à 10 atomes de carbone et de manière préférée, 3 à 6 atomes de carbone. Elles sont de préférence non aromatiques. Le propylène, le butylène et le chlorure d'allyle conviennent bien. Le propylène et le chlorure d'allyle sont préférés.

Le silicalite de titane de type TS-1 utilisé dans le procédé selon l'invention est une zéolite au titane constituée d'oxydes de silicium et de titane et présentant une structure cristalline de type ZSM-5. Le silicalite de titane présente généralement une bande d'adsorption infrarouge à environ $950-960\text{ cm}^{-1}$. Les silicalites de titane répondant à la formule $x\text{TiO}_2(1-x)\text{SiO}_2$ dans laquelle x est de 0,0001 à 0,5, de préférence de 0,001 à 0,05 donnent de bons résultats.

Dans le procédé selon l'invention, un gaz n'ayant pas d'influence négative sur la réaction d'époxydation peut également être ajouté au réacteur. En effet, dans la demande de brevet WO 99/48883 (dont le contenu est incorporé par référence dans la présente demande de brevet), la demanderesse a trouvé qu'en introduisant un composé gazeux dans le milieu réactionnel à un débit suffisant pour permettre d'entraîner l'oxiranne produit et de le sortir du réacteur en même temps que le composé gazeux, on diminue le temps de contact entre l'oxiranne produit et le milieu réactionnel d'époxydation. On évite ainsi également la formation de sous-produits et on augmente la sélectivité de l'époxydation.

Dans le procédé selon l'invention on peut utiliser tout type de réacteur, en particulier un réacteur de type boucle. Les réacteurs de type boucle à bullosiphon, dans lesquels la circulation du liquide et aussi éventuellement du catalyseur est obtenue par barbotage d'un gaz dans l'une des branches, conviennent bien. Ce type de réacteur est décrit dans la demande de brevet WO 99/48883 mentionnée ci-dessus.

Dans le procédé selon l'invention il peut s'avérer intéressant de contrôler le pH de la phase liquide. Par exemple, il peut être intéressant de maintenir le pH de la phase liquide lors de la réaction entre l'oléfine et le composé peroxydé à une valeur de 4,8 à 6,5, par exemple par addition d'une base (hydroxyde de sodium) au milieu d'époxydation, comme recommandé dans la demande de brevet WO 99/48882 de la demanderesse (dont le contenu est incorporé par référence dans la présente demande de brevet).

La réaction entre l'oléfine et le composé peroxydé peut s'effectuer en présence d'un sel tel que le chlorure de sodium, comme décrit dans la demande

de brevet WO EP99/08703 de la demanderesse (dont le contenu est incorporé par référence dans la présente demande de brevet).

Il peut être avantageux d'introduire l'oléfine dans le réacteur, dans lequel la réaction d'époxydation a lieu, à l'état dilué dans un ou plusieurs alcanes. Par exemple, on peut introduire dans le réacteur d'époxydation un fluide contenant l'oléfine et également au moins 10 % (en particulier 20 %, par exemple au moins 30 %) en volume d'un ou plusieurs alcanes. Par exemple, dans le cas du propylène, celui-ci peut être mélangé avec au moins 10 % en volume de propane lorsqu'on introduit dans le réacteur le propylène non converti recyclé. Il peut également s'agir d'une source de propylène incomplètement épurée en propane.

Exemple 1 (non conforme à l'invention)

Dans un réacteur double enveloppe en pyrex équipé d'un agitateur à pales et surmonté d'un réfrigérant refroidi à -20°C , on introduit 0.97 g de TS-1 et 38.4 g de méthanol (1.2 mol). La suspension est agitée à 750 rpm et la température est fixée à 25°C . On introduit ensuite du propylène à un débit de 6 IN/h via un tube fritté. Après 30 min de balayage sous propylène (Pe), 7.4 g d'une solution de peroxyde d'hydrogène à 34.4 % poids (0.075 mole) sont ajoutés en 20 min.

La teneur en peroxyde d'hydrogène est déterminée par iodométrie après 90 min. La teneur en oxyde de propylène (PO) de la phase gazeuse est mesurée en ligne par chromatographie en phase vapeur. La phase liquide contenant l'oxyde de propylène et les sous-produits (méthoxypropanols "MeOPols" et propylène glycol "Diol") est analysée par chromatographie en phase vapeur en fin d'essai. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 1.

Exemples 2 à 4 (conformes à l'invention)

On procède comme à l'exemple 1 sauf que le solvant est constitué d'un mélange de méthanol (MeOH) et d'acétonitrile (MeCN). Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 1.

Tableau 1

Ex.	MeOH/MeCN Rapport molaire	Taux de conversion d'H ₂ O ₂ après 90 min (mol %)	Sélectivité en époxyde (mol %)	Teneur en sous-produits MeOPols+Diol (mol %)
1	100/0	99.6	83.7	16.3
2	99.8/0.2	98.9	87.4	12.6
3	99/1	98.7	91.3	8.7
4	95/5	94.3	94.9	5.1

On n'a pas détecté la présence d'acétamide dans le milieu réactionnel en fin de réaction.

Exemple 5 (conforme à l'invention)

5 On procède comme à l'exemple 1 sauf que le solvant est constitué d'un mélange de méthanol et de pivalonitrile au rapport de 99/1 mol/mol. Après 90 min de réaction, le taux de conversion du peroxyde est de 92.6 % mol. Les sélectivités sont respectivement de 92.2 mol % (oxyde de propylène) et 7.8 mol % (méthoxypropanols et propylène glycol).

10 On n'a pas détecté la présence d'acétamide dans le milieu réactionnel en fin de réaction.

Exemple 6 (non conforme à l'invention)

Dans le réacteur de l'exemple 1, on introduit 1.20 g de TS-1, 38.4 g de méthanol (1.2 mol) et 11.5 g de chlorure d'allyle (0.15 mol). La suspension est agitée à 750 rpm et la température est fixée à 50 °C. On introduit ensuite en 15 20 min, 6.6 g d'une solution de peroxyde d'hydrogène à 38.6 % poids (0.075 mole).

La teneur en peroxyde d'hydrogène est déterminée par iodométrie après 30 min. La phase liquide contenant l'épichlorhydrine (EPI) et les sous-produits (chlorométhoxypropanols et chloropropanediol) est analysée par 20 chromatographie en phase vapeur en fin d'essai.

Après 30 min de réaction, le taux de conversion du peroxyde est de 100 % mol. Les sélectivités sont respectivement de 98.4 mol % (épichlorhydrine) et 1.6 mol % (chlorométhoxypropanols et chloropropanediol).

Exemple 7 (conforme à l'invention)

On procède comme à l'exemple 6 sauf que le solvant est constitué d'un mélange de méthanol et d'acétonitrile au rapport de 99/1 mol/mol. Après 30 min de réaction, le taux de conversion du peroxyde est de 100 % mol. Les

5 sélectivités sont respectivement de 99.6 mol % (épichlorhydrine) et 0.4 mol % (chlorométhoxypropanols et chloropropanediol).

On n'a pas détecté la présence d'acétamide dans le milieu réactionnel en fin de réaction.

Exemple 8 à 10 (conformes à l'invention)

10 Dans un réacteur continu du type boucle à bullosiphon tel que décrit dans la demande de brevet WO 9/48883, on introduit 4.5 g de billes de silice de 0.4-0.6 mm de diamètre contenant 1.5 g de TS-1. Le débit d' H_2O_2 mis en œuvre à l'état de solution aqueuse à 39 % est de 0.174 mol/h. Une alimentation continue en diluant (= méthanol) est assurée pour maintenir un rapport $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2 =$

15 16 mol/mol.

Suivant l'exemple (voir tableau 2), ce CH_3OH est ajouté pur ou additionné de 0.3 % ou 1 % mol d'acétonitrile.

La température des essais est maintenue à 55°C. Un débit important de Pe est mis en œuvre (19.6 mol/mol d' H_2O_2 , soit 75 IN/h). Ce gaz permet par

20 bullosiphon de faire circuler le mélange réactionnel contenant le catalyseur en suspension et aussi de sortir en continu l'OP formé suivant la demande de brevet WO 99/48883.

On n'a pas détecté la présence d'acétamide dans le milieu réactionnel en fin de réaction.

Tableau 2

Exemple		8 (ref)	9	10
% mol $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_3\text{OH}$		0	0.3	1
Taux de conv H_2O_2	après 6 h	64.6	60.8	55.0
	après 30 h	47.8	45.5	41.6
Sélectivité en OP*	après 6 h	85	90	92
	après 30 h	88	92	93

25 * = % mol OP/ Σ (OP + sous-produits)

REVENDICATIONS

1 - Procédé de fabrication d'un oxiranne selon lequel on fait réagir dans un diluant choisi parmi l'eau, les alcools et les cétones, une oléfine avec un composé peroxydé en présence d'un catalyseur à base de silicalite de titane de type TS-1 et en présence d'un nitrile.

2 - Procédé selon la revendication 1, dans lequel le rapport molaire des quantités de nitrile et de diluant mises en œuvre est d'au moins 0,001 et d'au plus 50 %.

3 - Procédé selon la revendication 2, dans lequel le rapport molaire des quantités de nitrile et de diluant mises en œuvre est d'au moins 0,01 et d'au plus 10 %.

4 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la quantité totale de diluant et de nitrile mise en œuvre est d'au moins 35 % et d'au plus 99 % en poids de la phase liquide contenant le diluant, le nitrile, l'oléfine dissoute, le composé peroxydé, une fraction de l'oxiranne formé et de l'eau.

5 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le nitrile est choisi parmi les nitriles aliphatiques saturés, linéaires ou branchés et parmi les nitriles aromatiques, et le diluant est choisi parmi les alcools aliphatiques saturés, linéaires ou branchés.

6 - Procédé selon la revendication 5, dans lequel le nitrile contient de 2 à 7 atomes de carbone, et l'alcool contient de 1 à 6 atomes de carbone.

7 - Procédé selon la revendication 6, dans lequel le nitrile est l'acétonitrile et le diluant est le méthanol.

8 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'oléfine réagit avec le composé peroxydé en présence du catalyseur, du diluant et du nitrile à une température de 10 °C à 100 °C, et à une pression qui peut varier de la pression atmosphérique à 40 bar.

- 10 -

9 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'oxiranne est le 1,2-époxypropane, l'oléfine est le propylène et le composé peroxydé est le peroxyde d'hydrogène.

- 5 10 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel l'oxiranne est le 1,2-époxy-3-chloropropane, l'oléfine est le chlorure d'allyle et le composé peroxydé est le peroxyde d'hydrogène.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/02139

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07D301/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 700 887 A (SUMITOMO CHEMICAL CO.) 13 March 1996 (1996-03-13) examples 2,3	1-10
Y	--- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 11, 26 December 1995 (1995-12-26) & JP 07 206835 A (IDEMITSU KOSAN CO LTD), 8 August 1995 (1995-08-08) abstract	1-10
Y	--- FR 2 419 938 A (SOCIÉTÉ CHIMIQUE DES CHARBONNAGES S.A.) 12 October 1979 (1979-10-12) the whole document --- -/--	1-10



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 July 2001

Date of mailing of the international search report

10/07/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Beslier, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 01/02139

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	FR 2 070 406 A (INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE, DES CARBURANTS ET LUBRIFIANTS) 10 September 1971 (1971-09-10) * en particulier page 3, lignes 9 à 19 *	1-10
A	EP 0 568 336 A (ARCO CHEMICAL TECHNOLOGY INC.) 3 November 1993 (1993-11-03) cited in the application the whole document	1-10
A	WO 99 48883 A (SOLVAY (SOCIÉTÉ ANONYME)) 30 September 1999 (1999-09-30) cited in the application the whole document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PC1/EP 01/02139

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 700887 A	13-03-1996	JP 8081402 A	26-03-1996
		JP 8092143 A	09-04-1996
		JP 8109148 A	30-04-1996
		DE 69503100 D	30-07-1998
		DE 69503100 T	29-10-1998
		US 5608088 A	04-03-1997
JP 07206835 A	08-08-1995	NONE	
FR 2419938 A	12-10-1979	NONE	
FR 2070406 A	10-09-1971	NONE	
EP 568336 A	03-11-1993	US 5262550 A	16-11-1993
		AT 129708 T	15-11-1995
		DE 69300720 D	07-12-1995
		DE 69300720 T	11-04-1996
		ES 2079236 T	01-01-1996
		JP 6009592 A	18-01-1994
WO 9948883 A	30-09-1999	BE 1011852 A	01-02-2000
		AU 3520899 A	18-10-1999
		BR 9909050 A	05-12-2000
		CN 1294585 T	09-05-2001
		EP 1066275 A	10-01-2001
		NO 20004738 A	12-10-2000

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dernière Internationale No
PCT/EP 01/02139

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C07D301/12

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C07D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)
CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	EP 0 700 887 A (SUMITOMO CHEMICAL CO.) 13 mars 1996 (1996-03-13) exemples 2,3	1-10
Y	--- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 11, 26 décembre 1995 (1995-12-26) & JP 07 206835 A (IDEMITSU KOSAN CO LTD), 8 août 1995 (1995-08-08) abrégé	1-10
Y	--- FR 2 419 938 A (SOCIÉTÉ CHIMIQUE DES CHARBONNAGES S.A.) 12 octobre 1979 (1979-10-12) le document en entier --- -/-	1-10

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

2 juillet 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

10/07/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Beslier, L

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. 'e Internationale No

PC1/EP 01/02139

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	FR 2 070 406 A (INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE, DES CARBURANTS ET LUBRIFIANTS) 10 septembre 1971 (1971-09-10) * en particulier page 3, lignes 9 à 19 *	1-10
A	EP 0 568 336 A (ARCO CHEMICAL TECHNOLOGY INC.) 3 novembre 1993 (1993-11-03) cité dans la demande le document en entier	1-10
A	WO 99 48883 A (SOLVAY (SOCIÉTÉ ANONYME)) 30 septembre 1999 (1999-09-30) cité dans la demande le document en entier	1-10

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs à : nombres de familles de brevets

Dem. 'e Internationale No

PCT/EP 01/02139

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 700887 A	13-03-1996	JP 8081402 A	26-03-1996
		JP 8092143 A	09-04-1996
		JP 8109148 A	30-04-1996
		DE 69503100 D	30-07-1998
		DE 69503100 T	29-10-1998
		US 5608088 A	04-03-1997
JP 07206835 A	08-08-1995	AUCUN	
FR 2419938 A	12-10-1979	AUCUN	
FR 2070406 A	10-09-1971	AUCUN	
EP 568336 A	03-11-1993	US 5262550 A	16-11-1993
		AT 129708 T	15-11-1995
		DE 69300720 D	07-12-1995
		DE 69300720 T	11-04-1996
		ES 2079236 T	01-01-1996
		JP 6009592 A	18-01-1994
WO 9948883 A	30-09-1999	BE 1011852 A	01-02-2000
		AU 3520899 A	18-10-1999
		BR 9909050 A	05-12-2000
		CN 1294585 T	09-05-2001
		EP 1066275 A	10-01-2001
		NO 20004738 A	12-10-2000